



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-2-42-44>
УДК 543.432

Поступила 20.04.2020
Received 20.04.2020

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА (VI) В ПЫЛИ ГАЗООЧИСТНЫХ УСТАНОВОК СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ЦЕХОВ

В. А. МАКАРОВ, Т. К. САВОСТЕЕНКО, ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК», г. Жлобин, Гомельская обл., Беларусь, ул. Промышленная, 37. E-mail: hlmp.czl@gomel.by

Описаны требования по содержанию хрома шестивалентного в цеменгах и сырьевых материалах для его производства. Описана проблема утилизации пыли газоочистных установок металлургических цехов на металлургических предприятиях. Установлено влияние химического состава пыли газоочистных установок металлургических цехов на определение хрома шестивалентного. Описана методика выполнения измерения хрома шестивалентного в пыли газоочистных установок металлургических цехов фотометрическим методом. Разработан метод экстракции хрома шестивалентного из пыли газоочистных установок металлургических цехов для последующего фотометрического определения. Установлен метод экстракции, предотвращающий занижение результатов содержания хрома шестивалентного.

Определение хрома шестивалентного основано на образовании окрашенного в сине-фиолетовый цвет комплекса с дифенилкарбазидом. Калибровку проводили по водным растворам с известной концентрацией хрома шестивалентного. Для приготовления градуировочных растворов использовали бихромат калия химической чистоты. Концентрацию хрома шестивалентного в каждом градуировочном растворе проводили расчетным методом, перекрывая весь измерительный диапазон. Измерение оптической плотности проводили на колориметре фотоэлектрического типа КФК-3 при длине волны 540 нм. Анализ полученной градуировочной зависимости показал хорошую корреляцию. Калибровочный коэффициент рассчитывали, используя метод наименьших квадратов. Экстракцию хрома шестивалентного из анализируемого образца проводили водой. Восстанавливающее влияние железа устраняли раствором фосфорной кислоты. Разработанная методика применяется при проведении сертификационного контроля пыли газоочистных установок металлургических цехов, а также при проведении исследовательских работ. Проведена валидация методики. Получены приемлемые пределы повторяемости и воспроизводимости метода.

Ключевые слова. Хром шестивалентный, фотометрический анализ, пыль газоочистных установок металлургических цехов.
Для цитирования. Макаров, В. А. Определение хрома (VI) в пыли газоочистных установок сталеплавильных цехов / В. А. Макаров, Т. К. Савостеенко // *Литье и металлургия*. 2020. № 2. С. 42–44. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-2-42-44>.

DETERMINATION OF CHROMIUM (VI) IN THE DUST OF GAS TREATMENT PLANTS IN STEELMAKING PLANTS

V. A. MAKAROV, T. K. SAVOSTEENKO, OJSC «BSW – Management Company of the Holding «BMC», 37, Promyshlennaya Str., Zhlobin city, Gomel region, Belarus. E-mail: hlmp.czl@gomel.by

The requirements for the content of hexavalent chromium in cements and raw materials for its manufacture are described. The problem with the utilization of dust from gas treatment plants of metallurgical plants at metallurgical enterprises is given. The influence of the chemical composition of the dust of gas cleaning plants of metallurgical plants on the determination of hexavalent chromium is established. A method for measuring the hexavalent chromium in the dust of gas cleaning plants of metallurgical plants by the photometric method is described. A method has been developed for extracting hexavalent chromium from dust at the cleaning units of metallurgical plants for subsequent photometric determination. An extraction method has been established to prevent underestimation of the hexavalent chromium content. The determination of hexavalent chromium was based on the formation of a blue-violet complex with diphenylcarbazide. Calibration was carried out on aqueous solutions with a known concentration of hexavalent chromium. For the preparation of calibration solutions, potassium dichromate of chemical purity was used. The concentration of hexavalent chromium in each calibration solution was carried out by a calculation method, overlapping the entire measurement range. The measurement of optical density was carried out on a photoelectric colorimeter type KFK-3, at a wavelength of 540 nm. Analysis of the obtained calibration dependence showed a good correlation. The calibration factor was calculated using the least square method. Extraction of hexavalent chromium from the sample to be analyzed was

performed with water. The reducing effect of iron was eliminated with a solution of phosphoric acid. The developed technique is used when conducting certification control of dust from gas cleaning units of metallurgical plants, as well as during research.

A validation procedure was carried out. Obtained acceptable limits of repeatability and reproducibility of the method.

Keywords. Hexavalent chromium (hex-Cr), photometric analysis, dust gas cleaning units of metallurgical shops.

For citation. Makarov V.A., Savosteenko T.K. Determination of chromium (VI) in the dust of gas treatment plants in steelmaking plants. Foundry production and metallurgy, 2020, no. 2, pp. 43–44. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-2-43-44>.

В процессе выплавки стали в электрических дуговых печах в газоочистных установках накапливается отход производства – пыль газоочистных установок сталеплавильных цехов (ПГУ). В последнее время появились разработки, которые позволяют использовать ПГУ в производстве цемента.

В Директиве 2003/53/ЕС Европейского парламента и Совета от 18 июня 2003 г. к «Изменению 26 Директивы 76/769/ЕС Совета об ограничении оборота и применения опасных веществ и композиций (нонилфенол, нонилфенолэтоксилат)» содержится запрет на использование цемента или цементных композиций, в которых после гидратации содержание водорастворимого хрома (VI) составляет более 0,0002% от массы сухого цемента. Для сырьевых материалов для производства цемента установлена норма содержания хрома (VI), не превышающая 0,01%*.

В мировой практике применяются методики выполнения измерений хрома (VI) в таких объектах, как вода, почвы, воздух, цементы. Однако в силу особенности химического состава ПГУ ни одна из указанных методик не может быть к ней применена. Проблема анализа хрома (VI) в ПГУ заключается в наличии в ней большого количества восстановителей, например, железа и его соединений. При проведении химического анализа данные соединения неизбежно вступят в окислительно-восстановительную реакцию с хромом (VI) и восстановят его до хрома (III). Следовательно, результат анализа на содержание хрома (VI) в ПГУ будет значительно занижен либо результатом будет его полное отсутствие.

Для получения сведений о содержании хрома (IV) в ПГУ на ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК» была разработана методика выполнения измерений, которая учитывает ее химический состав и не позволяет восстанавливать хром (VI) в процессе его определения.

Определение хрома (VI) в ПГУ основано на экстракции соединений хрома (VI) водой с последующим фильтрованием. Аликвотную часть фильтрата обрабатывают раствором дифенилкарбазида. Мешающее влияние трехвалентного железа устраняют раствором фосфорной кислоты. В кислом растворе шестивалентный хром образует красно-фиолетовый комплекс, оптическую плотность которого определяют на фотометре или спектрофотометре при длине волны 540 нм**. Чувствительность методики по хрому (VI) позволяет проводить измерения от 0,001% по массе.

Для приготовления градуировочных растворов использовали калий двуххромовокислый квалификации «хч». Готовили серию из градуировочных растворов. Массовую долю хрома (VI) в градуировочных растворах рассчитывали таким образом, чтобы перекрыть весь измерительный диапазон методики. В каждый раствор вносили необходимое количество раствора фосфорной кислоты и дифенилкарбазида. В качестве нулевого раствора использовали раствор, не содержащий бихромата калия.

Измерение оптической плотности проводили на колориметре фотоэлектрического типа КФК-3 относительно нулевого градуировочного раствора, используя зеленый светофильтр с максимумом светопропускания при длине волны 540 нм. Градуировочную зависимость строили, используя Microsoft Excel. Градуировочный график (см. рисунок) показал хорошую корреляцию.

По полученным результатам измерений оптической плотности и известной массовой концентрации хрома (VI) рассчитывали калибровочный коэффициент b методом наименьших квадратов по формуле:

$$b = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \sum X_i)^2}{\sum(D_i - \sum D_i)^2}}, \quad (1)$$

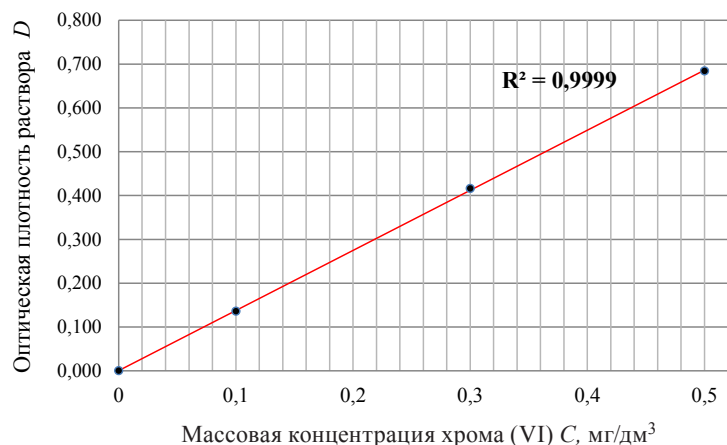
где X_i – массовая концентрация хрома (VI) в i -м градуировочном растворе, мг/дм³;

D_i – оптическая плотность в i -м градуировочном растворе.

Для проведения анализа отбирали навеску ПГУ массой 2 г. Далее проводили экстракцию хрома (VI) водой. Полученный экстракт отфильтровывали. От фильтрата отбирали аликвоту объемом 50 см³ в колбу вместимостью 100 см³. Дальнейший анализ выполняли аналогично градуировочным растворам.

* СТБ EN 196–10–2011 Методы испытаний цемента. Часть 10. Определение содержания водорастворимого хрома (VI) в цементе.

** ГОСТ 5382–91 Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа



Градуировочный график

Массовую концентрацию хрома (VI) C , мг/дм³, в исследуемом растворе определяли по формуле:

$$C = \frac{D}{b}, \quad (2)$$

где b – калибровочный коэффициент, рассчитанный по формуле (1);

D – оптическая плотность исследуемого раствора.

Массовую долю хрома (VI) X , %, в исследуемом образце ПГУ рассчитывали по формуле:

$$X = C \cdot 0,025. \quad (3)$$

Показатели точности метода были получены из эксперимента, организованного и подвергнутого анализу в соответствии СТБ ИСО 5725–1 – СТБ ИСО 5725–6*. Полученные значения показателей точности и расширенной неопределенности метода приведены в таблице.

Показатели точности и расширенной неопределенности результатов измерений массовой доли хрома (VI)

Диапазон измерений, %	Стандартное отклонение повторяемости S_r , %	Предел повторяемости r , %	Стандартное отклонение воспроизводимости S_R , %	Предел воспроизводимости R , %	Расширенная неопределенность результатов измерений $U(X)$, %, для доверительной вероятности 95 %
от 0,001 до 0,01 вкл.	0,00013	0,0004	0,00013	0,0004	0,0003
Свыше 0,01 до 0,1 вкл.	0,0022	0,006	0,0022	0,006	0,005
Свыше 0,1 до 0,5 вкл.	0,012	0,03	0,012	0,03	0,03

Выводы

Таким образом, разработка метода анализа хрома (VI) в ПГУ фотометрическим методом позволяет проводить испытания с минимальным количеством реактивов в течение короткого промежутка времени. Устранение восстанавливающего свойства железа дает возможность исключить восстановление хрома (VI) и получать достоверные результаты о его содержании.

Методика выполнения измерений позволяет получать результаты, сопоставимые с точностью стандартизированных методик.

* СТБ ИСО 5725–2–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений. РУП «Белорусский государственный институт метрологии (БелГИМ)».